

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
13 novembre 2003 (13.11.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 03/093203 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C07C 7/12,  
7/148, C10G 1/00, 53/14

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/EP03/04709

(22) Date de dépôt international : 1 mai 2003 (01.05.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/05658 3 mai 2002 (03.05.2002) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
SOLVAY (SOCIÉTÉ ANONYME) [BE/BE]; Rue du  
Prince Albert, 33, B-1050 BRUXELLES (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LOUIS,  
Chantal [BE/BE]; Rue du Potaerdenberg, 312a, B-1070  
BRUXELLES (BE). SCHOEBCRECHTS, Jean-Paul  
[BE/BE]; Allée des Vignes, 7, B-1390 GREZ-DOICEAU  
(BE).

(74) Mandataires : VANDE GUCHT, Anne etc.; SOLVAY  
(Société Anonyme), Département de la Propriété Intel-  
lectuelle, Rue de Ransbeek 310, B-1120 BRUXELLES  
(BE).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet

eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Déclarations en vertu de la règle 4.17 :**

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un  
brevet (règle 4.17.ii) pour les désignations suivantes AE,  
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA,  
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL,  
PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT,  
TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO  
(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,  
FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI,  
SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de  
la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation  
suivante US
- relative au droit du déposant de revendiquer la priorité de  
la demande antérieure (règle 4.17.iii) pour la désignation  
suivante US
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv) pour US  
seulement

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

WO 03/093203 A1

(54) Title: METHOD OF DESULPHURISING A MIXTURE OF HYDROCARBONS

(54) Titre : PROCÉDÉ DE DÉSULFURATION D'UN MÉLANGE D'HYDROCARBURES

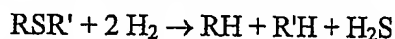
(57) Abstract: The invention relates to a method of desulphurising a mixture of hydrocarbons containing sulphur compounds. The inventive method comprises: a step involving oxidation using an oxidising agent in order to oxidise the sulphur compounds and, subsequently, a step consisting of the elimination of the oxidised sulphur compounds by means of absorption on an absorbing material, in which the absorbing material comprises at least 60 wt.-% amorphous silica-alumina.

(57) Abrégé : Procédé de désulfuration d'un mélange d'hydrocarbures contenant des composés soufrés, comprenant une étape d'oxydation au moyen d'un agent oxydant afin d'oxyder les composés soufrés, suivie d'une étape d'élimination des composés soufrés oxydés par adsorption sur un solide adsorbant, dans lequel le solide adsorbant comprend au moins 60 % en poids de silice-alumine amorphe.

Procédé de désulfuration d'un mélange d'hydrocarbures

La présente invention concerne un procédé de désulfuration d'un mélange d'hydrocarbures, tels que les coupes pétrolières comme les carburants, contenant des composés soufrés. Le procédé comprend une étape d'oxydation afin d'oxyder les composés soufrés, qui est suivie d'une étape d'élimination des composés oxydés par adsorption sur un solide adsorbant.

Pour des raisons environnementales, les spécifications sur la teneur en soufre des carburants deviennent de plus en plus sévères et des méthodes permettant de réduire cette teneur ont donc été mises au point. Le procédé classique d'élimination du soufre des pétroles est basé sur la réaction d'hydrodésulfuration représentée par



où RSR' représente un composé soufré aliphatique, alicyclique ou aromatique. Ce procédé connu présente certains inconvénients. Par exemple, le respect des nouvelles spécifications en soufre nécessite des conditions plus sévères d'hydrodésulfuration (excès d'hydrogène, plus haute température, plus haute pression, ...) et entraîne nécessairement une augmentation du coût des carburants. En outre, certains composés soufrés que l'on retrouve dans les coupes pétrolières, tels que les benzothiophènes et dibenzothiophènes substitués comme par exemple le 4-méthyldibenzothiophène et le 4,6-diméthyldibenzothiophène, sont très résistants à l'hydrodésulfuration. Le soufre qui y est présent est donc difficile à éliminer par cette voie. Par contre, ces composés sont relativement faciles à oxyder.

Par conséquent, des procédés comprenant une étape d'oxydation des composés soufrés suivie d'une étape d'élimination de ces composés oxydés ont été mis au point. Dans ceux-ci, l'élimination des composés oxydés peut se faire par différents moyens, par exemple par traitement physique comme une extraction par un solvant non miscible avec le carburant ou par adsorption sur un solide, ou encore par distillation ou par précipitation à froid. Il peut également s'agir d'un traitement chimique du type pyrolyse ou hydrolyse alcaline.

Par rapport à une extraction à l'aide d'un solvant, l'adsorption sur un solide présente certains avantages :

- pas de pertes importantes de l'agent extracteur

- installations industrielles généralement plus simples.

Ainsi, dans le brevet GB 2 262 942, deux solides adsorbants (silice et alumine) utilisés seuls ou l'un après l'autre, en deux couches séparées, ont été testés sur des combustibles oxydés. La teneur résiduelle en soufre la plus faible  
5 obtenue avec ces solides adsorbants est de 50 ppm.

La demanderesse a effectué des essais de désulfuration de mélanges d'hydrocarbures oxydés pour tenter de descendre sous 50 ppm de S résiduel, et a constaté qu'avec ce type de solide adsorbant, la sélectivité n'est pas optimale, c.-à-d. qu'il y a une perte en hydrocarbures (par adsorption non sélective) non  
10 négligeable. Il en va de même avec les silices-alumines cristallines (argiles ou zéolites). Par contre, la demanderesse a constaté que de manière surprenante, la sélectivité obtenue est nettement meilleure lorsqu'on emploie comme solide adsorbant, un solide comprenant au moins 60 % en poids de silice-alumine amorphe.

15 L'invention concerne dès lors un procédé de désulfuration d'un mélange d'hydrocarbures contenant des composés soufrés, comprenant une étape d'oxydation au moyen d'un agent oxydant afin d'oxyder les composés soufrés, suivie d'une étape d'élimination des composés soufrés oxydés par adsorption sur un solide adsorbant, dans lequel le solide adsorbant comprend au moins 60 % en  
20 poids de silice-alumine amorphe.

Par "mélange d'hydrocarbures", on entend désigner tout produit contenant majoritairement des hydrocarbures tels que des paraffines, des oléfines, des composés naphténiques et des composés aromatiques. Il peut s'agir de pétrole brut ou d'un dérivé du pétrole obtenu par tout traitement de raffinage connu. Le  
25 mélange d'hydrocarbures peut être choisi parmi les coupes pétrolières qui entrent dans la composition de tout type de carburant et de combustible. Parmi ceux-ci, on peut citer le kérosène, les carburants pour voiture tels que l'essence ou le diesel, et les combustibles domestiques comme par exemple le mazout de chauffage.

30 Des résultats particulièrement intéressants sont obtenus lorsque le mélange d'hydrocarbures que l'on soumet à l'étape d'oxydation contient des hydrocarbures à 10 atomes de carbone ou plus (en particulier de 10 à 50 atomes de carbone, et le plus souvent de 10 à 40 atomes de carbone) en une quantité supérieure à 50 % en poids, en particulier supérieure ou égale à 60 % en poids.

35 Le procédé selon l'invention s'avère particulièrement performant lorsque le mélange d'hydrocarbures contient des hydrocarbures aromatiques en une quantité

inférieure ou égale à 80 % en poids, en particulier inférieure ou égale à 60 % en poids, les valeurs inférieures ou égales à 50 % en poids donnant de particulièrement bons résultats. Par "hydrocarbures aromatiques" on entend désigner tous les composés dosés par la méthode décrite dans la norme IP 391 (1995). Sans vouloir être liée à une théorie, la demanderesse pense qu'une teneur trop importante en aromatiques est susceptible de diminuer la sélectivité du procédé compte tenu du caractère polaire de ces molécules et donc, de leur affinité vis-à-vis du solide adsorbant.

Dans le procédé selon l'invention, l'étape d'oxydation peut être précédée par une ou plusieurs autres étapes telles que les étapes classiques d'un procédé de raffinage. Des résultats particulièrement performants sont obtenus lorsque l'étape d'oxydation est précédée d'une ou plusieurs étapes d'hydrosulfuration (HDS). Ainsi, de préférence, la teneur en soufre du mélange d'hydrocarbures traité par le procédé selon la présente invention est avantageusement inférieure ou égale à 200 ppm, voire à 100 ppm, et de préférence même à 50 ppm. A ces faibles teneurs en soufre, les composés soufrés oxydés sont en effet particulièrement difficiles à éliminer sélectivement du mélange d'hydrocarbures oxydé.

Par "composés soufrés" on entend désigner tous les corps purs et tous les composés présents dans le mélange d'hydrocarbures, qui contiennent du soufre. Il s'agit en particulier de benzothiophène, de dibenzothiophène, de benzonaphtothiophène et de leurs dérivés mono- ou multisubstitués, plus spécifiquement le 4-méthyldibenzothiophène et le 4,6-diméthyldibenzothiophène.

Par "désulfuration", on entend désigner tout traitement permettant de réduire la teneur en soufre du mélange d'hydrocarbures.

Les composés soufrés peuvent être oxydés par exemple en sulfoxydes, sulfones et acides sulfoniques correspondants.

L'agent oxydant utilisé dans le procédé selon l'invention peut être choisi parmi l'oxygène gazeux, le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, les oxydes d'azote, l'acide nitrique, les peracides organiques (carboxyliques, sulfoniques et phosphoniques) ou minéraux (acide de Caro, acide perborique), le chlore, les hypochlorites minéraux et organiques, les hydroperoxydes et les persels (perborate, percarbonate). Un agent oxydant contenant le peroxyde d'hydrogène est préféré.

Selon une première variante, le peroxyde d'hydrogène peut être mis en œuvre en présence d'un acide carboxylique (tel que l'acide acétique) et un

5 catalyseur acide de manière à former, in situ ou dans un réacteur séparé, le peracide correspondant (tel que l'acide peracétique) qui est la substance qui oxyde les composés soufrés. Cette première variante est utilisée dans la demande de brevet français co-pendante de la demanderesse déposée le 26.02.2001 sous le numéro 01.02688, dont le contenu est incorporé par référence dans la présente demande de brevet.

10 Selon une deuxième variante, le peroxyde d'hydrogène peut être mis en œuvre en présence d'un catalyseur solide dont les sites actifs sont activés par le peroxyde d'hydrogène de manière à pouvoir oxyder les composés soufrés. Cette deuxième variante est utilisée dans la demande de brevet français co-pendante de la demanderesse déposée le 09.05.2001 sous le numéro 01.06151, dont le contenu est incorporé par référence dans la présente demande de brevet.

15 Enfin, selon une troisième variante, le peroxyde d'hydrogène peut être mis en œuvre en présence d'un catalyseur acide dont au moins une partie forme une phase distincte dans le milieu réactionnel et qui comporte des groupements acides susceptibles de réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour former un agent oxydant des composés soufrés. Cette troisième variante est utilisée dans la demande de brevet français co-pendante de la demanderesse déposée le 14.02.02 sous le numéro 02.01881, dont le contenu est incorporé par référence dans la présente demande de brevet.

20 Dans le procédé selon l'invention, les étapes d'oxydation et d'adsorption peuvent être séparées par une ou plusieurs autres étapes telles que filtration, lavage aqueux, destruction des résidus de l'agent oxydant, extraction au moyen d'un solvant, stripping ou distillation.

25 L'étape d'adsorption dans le procédé selon la présente invention consiste en une mise en contact du mélange d'hydrocarbures contenant des composés soufrés oxydés avec un solide adsorbant, de préférence avec une durée de contact et un rapport pondéral mélange à traiter/solide adsorbant adapté au taux de désulfuration souhaité. Ce contact peut être réalisé dans tout type d'appareillage approprié. Il peut se faire en discontinu (batch) dans un réacteur où le solide adsorbant est mis en suspension. Toutefois, le contact se fait de préférence en continu dans une colonne d'adsorption remplie avec un lit fixe de solide adsorbant à travers lequel on procède à l'élution du mélange d'hydrocarbures. Dans ce cas, la quantité de solide adsorbant contenu dans la colonne, la vitesse d'élution, la température et la pression d'adsorption sont à optimiser en fonction du taux de désulfuration souhaité. Généralement, on veillera à obtenir une vitesse

30  
35

d'élution comprise entre 20 et 40 cm/min, des vitesses trop élevées menant à une perte de charge excessive et des vitesses trop faibles menant à des chemins préférentiels d'élution. En ce qui concerne la température, celle-ci est de préférence peu élevée. Des températures proches de 20 °C conviennent généralement bien.

Le procédé selon la présente invention peut être un procédé continu ou discontinu. Il s'agit de préférence d'un procédé continu, c.-à-d. qu'à la fois les étapes d'oxydation et d'adsorption sont réalisées en continu et utilisent pour ce faire au moins un réacteur d'oxydation et au moins une colonne d'adsorption.

Etant donné que les composés soufrés oxydés contenus dans le mélange d'hydrocarbures s'adsorbent peu à peu sur le solide adsorbant et que les sites actifs de ce dernier sont peu à peu saturés, il convient généralement de régénérer le solide adsorbant régulièrement par toute méthode appropriée (calcination sous air, déplacement au moyen de solvant(s) polaire(s)...). Aussi, dans le cas d'un procédé continu, il est souvent nécessaire de prévoir plusieurs colonnes d'adsorption afin d'assurer les cycles de fonctionnement/régénération.

Par « silice-alumine », on entend désigner les composés comprenant de la silice et de l'alumine et dans lesquels une partie au moins de la silice et une partie au moins de l'alumine ont réagi pour former des liaisons Si-O-Al. Les mélanges physiques de silice pure et d'alumine pure ne répondent pas à cette définition. Les silices-alumines utilisées dans le procédé selon la présente invention peuvent être obtenues par tout procédé connu, par exemple par un de ceux décrits par K. Fogar (« Dispersed Metal Catalysts », Catalysis, Science & Technology, Ed. J.R. Anderson et M. Boudart, Springer Verlag, 1984, V 6, p.232).

Généralement, le rapport pondéral silice:alumine dans la silice-alumine utilisée dans le procédé selon la présente invention est compris entre 99:1 et 1:99. Toutefois, de manière préférée, la teneur en alumine est inférieure ou égale à 50 % en poids (par rapport au poids total du solide sec, c.-à-d. après élimination de l'eau physisorbée), voire inférieure ou égale à 30 % en poids et plus particulièrement, inférieure ou égale à 20 % en poids. Cette teneur est toutefois avantageusement supérieure ou égale à 2 % en poids, et de manière préférée, supérieure ou égale à 3 % en poids. La demanderesse a en effet constaté qu'une faible teneur en alumine donne de bons résultats à la fois en termes de sélectivité et de capacité d'adsorption. Sans vouloir être liée à une théorie, la demanderesse pense que les silices-alumines à faible teneur en alumine

présentent des sites acides forts qui interagissent avec les composés soufrés oxydés qui présentent un caractère légèrement basique.

Par le terme « amorphe », on entend caractériser une structure qui ne présente pas de raie de diffraction aux rayons X (par opposition aux structures cristallines, qui présentent au moins une telle raie). Dans le procédé selon la présente invention, le solide adsorbant utilisé :

- est soit essentiellement constitué d'une structure amorphe telle que définie ci-dessus et donc, est exempt de tout solide de structure cristalline
- soit comprend un solide de structure cristalline mais en une quantité inférieure ou égale à 40 % et en particulier, inférieure ou égale à 20 % en poids (par rapport au poids total du solide adsorbant sec). Un exemple de solide de structure cristalline sont les silices-alumines cristallines (argiles, zéolites). Les zéolites X et Y (de type faujasite) donnent de bons résultats. Plus particulièrement, les catalyseurs de craquage constitués d'une matrice de silice-alumine amorphe dans laquelle est dispersée une zéolite X ou Y, de préférence échangée par une terre rare, donnent de bons résultats. Le choix d'un tel solide adsorbant permet d'éventuellement coupler sa régénération avec celle d'un catalyseur de craquage, par exemple par calcination sous air au sein même d'une unité de craquage catalytique.

Le solide adsorbant utilisé dans le procédé selon la présente invention a de préférence une teneur en silice-alumine (amorphe et/ou cristalline) supérieure ou égale à 95 % en poids, et de préférence supérieure ou égale à 98 % en poids total du solide sec. Le solide adsorbant peut, dans certains cas, contenir des oxydes d'autres éléments tels que les alcalins, alcalino-terreux, terreux, terres rares, Ti, Fe ou Zr. Ces oxydes sont généralement présents en une teneur inférieure ou égale à 5 % en poids, voire à 2 % en poids. Sans vouloir être liée à une théorie, la demanderesse pense que la présence d'une faible quantité de terre rare dans le solide adsorbant permet de diminuer la température de régénération par calcination et donc, de limiter les phénomènes de frittage.

Les solides adsorbants utilisés dans le procédé selon la présente invention permettent d'atteindre une désulfuration poussée et des rapports pondéraux entre le mélange d'hydrocarbure à traiter et la quantité de solide adsorbant requise très élevés. En outre, comme évoqué ci-dessus, ils permettent d'augmenter la sélectivité de l'adsorption, c.-à-d. de limiter l'adsorption non sélective d'hydrocarbures non soufrés. Par le choix d'une surface spécifique adéquate

ainsi que d'une porosité particulière (voir ci-dessous), on peut optimiser les résultats obtenus à la fois en termes de capacité et de sélectivité.

Ainsi, dans le procédé selon la présente invention, le solide adsorbant présente de préférence une surface spécifique (déterminée par l'équation BET dérivée de l'analyse des isothermes d'adsorption d'azote : Réf. Adsorption by  
5 Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications, F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, 1997, Academic Press, P 166-174) supérieure ou égale à  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ , voire à  $500 \text{ m}^2/\text{g}$ . Toutefois, cette surface spécifique est généralement inférieure ou égale à  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , voire à  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ , et même,  
10 inférieure à  $700 \text{ m}^2/\text{g}$ .

En outre, dans le procédé selon la présente invention, le solide adsorbant comprend de préférence des mésopores (c.-à-d. des pores de diamètre moyen compris entre 2 et 50 nm). La présence de mésopores peut être établie sur base de la forme de l'isotherme de physisorption de gaz selon la classification  
15 IUPAC (Réf. Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications, F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, 1997, Academic Press, P 18-19). Il y a présence de mésopores lorsque cette courbe est de type IV. A noter toutefois que la présence de mésopores n'exclut pas la présence simultanée de micropores (pores de taille inférieure à 2nm) dans le  
20 solide.

Le solide adsorbant utilisé dans le procédé selon l'invention présente généralement un volume poreux (mesuré par la technique d'adsorption-désorption d'azote; Réf. Adsorption by Powders and Porous Solids, Principles, Methodology and Applications, F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, 1997,  
25 Academic Press, P 166-174) supérieur ou égal à  $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ , en particulier supérieur ou égal à  $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ , et de préférence supérieur ou égal à  $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Le volume poreux est habituellement inférieur ou égal à  $5 \text{ cm}^3/\text{g}$ , plus spécialement inférieur ou égal à  $3 \text{ cm}^3/\text{g}$ , les valeurs inférieures ou égales à  $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$  étant les plus courantes.

30 Dans le procédé selon l'invention, le solide adsorbant est généralement mis en œuvre sous forme de particules, pouvant être obtenues par tout procédé connu. On pense aux formes de particules les plus diverses telles que notamment les poudres, les billes, les pastilles, les extrudés ou les structures en nids d'abeilles. Le solide adsorbant peut être mis en œuvre en suspension ou sous  
35 forme d'un lit fixe. La taille moyenne de ces particules dépend du type de mise en œuvre. Pour un procédé où le solide adsorbant est en suspension, la taille



moyenne des particules est en général supérieure ou égale à 5  $\mu\text{m}$ , plus particulièrement à 10  $\mu\text{m}$  et tout particulièrement à 50  $\mu\text{m}$ . La taille moyenne des particules est habituellement inférieure ou égale à 500  $\mu\text{m}$ , plus particulièrement à 250  $\mu\text{m}$  et tout particulièrement à 150  $\mu\text{m}$ . Des tailles moyennes supérieures ou égales à 100  $\mu\text{m}$  et inférieures ou égales à 125  $\mu\text{m}$  conviennent particulièrement bien. Pour un procédé où le solide adsorbant est utilisé en lit fixe, la taille moyenne des particules est généralement supérieure ou égale à 0,5 mm, plus particulièrement à 1 mm et tout particulièrement à 2 mm. La taille moyenne des particules est couramment inférieure ou égale à 10 mm, plus particulièrement à 5 mm et tout particulièrement à 4 mm.

Un avantage supplémentaire du procédé selon la présente invention est qu'il permet en outre l'élimination des composés azotés contenus dans les mélanges d'hydrocarbures.

A noter enfin que dans le procédé selon l'invention, le solide adsorbant est de préférence séché avant son utilisation pour éliminer l'eau physisorbée. Ceci peut se faire par toute méthode appropriée, par exemple par séchage sous vide à 100 °C pendant 12 h.

Exemples :

Les exemples ci-dessous illustrent la présente invention de manière non limitative. Dans ceux-ci :

1. On a utilisé un échantillon de gazole direct hydrotraité (Straight Run Gas Oil, SRGO), qui est le produit d'un traitement HDS effectué sur la fraction « distillats moyens » issue d'une distillation directe à pression atmosphérique de pétrole brut.

Les caractéristiques de ce mélange d'hydrocarbures sont reprises dans le tableau 1.

Tableau 1 : caractéristiques du mélange d'hydrocarbures

Caractéristique (unité)	Valeur
[Aromatiques] par HPLC ( IP 391/95 ) (% pds)	
Mono-aromatiques	23,4
Di-aromatiques	3,5
Tri-aromatiques	0,3
TOTAL	27,2
[S] par fluorescence X (XRF) (wppm)	39
[S] par pyrofluorescence (wppm) (combustion/fluor UV)	34
[S] par Wickbold (wppm)	31
[N] par chimiluminescence (wppm)	12
[N basique] par titrage (wppm)	<0,1
Densité à 15°C	0,8375
ASTM D86 distillation (°C)	
IBP	203
5 vol%	235
10 vol%	248
20 vol%	261
30 vol%	270
50 vol%	285
60 vol%	292
70 vol%	301
80 vol%	312
90 vol%	317
95 vol%	339
FBP	348
Viscosité à 40°C	3,42

2. On a utilisé les solides adsorbants suivants :

- 5    Gel de silice 60 Merck      ALDRICH, 70-230 mesh, diamètre moyen des pores 60Å, surface spécifique 529 m<sup>2</sup>/g, volume poreux 0,72 cm<sup>3</sup>/g; lot 33266-050
- Gel de silice 10180 Merck    ALDRICH, 70-230 mesh, diamètre moyen des pores 40Å, surface spécifique 750 m<sup>2</sup>/g; lot 32665-010
- 10   Alumine Dynocel 600      POROCEL, 90-98 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 420-590 µm, 376 m<sup>2</sup>/g, lot 1PA-0073

- 10 -

	Silice-alumine 1	AKZO-KETJEN C25, 13,1 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ pds, 75 $\mu\text{m}$ , 495 $\text{m}^2/\text{g}$ , 0,71 $\text{cm}^3/\text{g}$
	Silice-alumine 2	GRACE, 3,8 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ pds, 45-125 $\mu\text{m}$ , 417 $\text{m}^2/\text{g}$ , 0,92 $\text{cm}^3/\text{g}$
5	Silice-alumine 3	NIKKI N631L, 13 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ pds, 45-125 $\mu\text{m}$ , 423 $\text{m}^2/\text{g}$ , 0,49 $\text{cm}^3/\text{g}$
	Silice-alumine 4	GRACE, 13 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ pds, 40-80 $\mu\text{m}$ , 541 $\text{m}^2/\text{g}$ , 0,77 $\text{cm}^3/\text{g}$
10	Catalyseur de craquage	AKZO, Zeolite Fluid Cracking Catalyst - M.Z.-1, 13,0 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ pds, < 10 % pds de zéolite Y, 40-80 $\mu\text{m}$ , 627 $\text{m}^2/\text{g}$ , 0,74 $\text{cm}^3/\text{g}$
	Zéolite Y	ZEOLYST INTERNATIONAL, 657 $\text{m}^2/\text{g}$ , [ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ]= 2,1 % pds, ZD99062, lot 001-91, 45-125 $\mu\text{m}$
15	Argile attapulgite	Engelhard, Attapulgite 30/60 AA-LVM, 250-500 $\mu\text{m}$ , 125 $\text{m}^2/\text{g}$
	Argile montmorillonite	GIRDLER, montmorillonite K10, 63-125 $\mu\text{m}$ , 220-270 $\text{m}^2/\text{g}$
20	Bauxite activée	POROCCEL, Purocel RI, 77,7 % $\text{Al}_2\text{O}_3$ / 10,8 % $\text{SiO}_2$ / 6,5 % $\text{Fe}_2\text{O}_3$ / 5,0 % $\text{TiO}_2$ , 420-840 $\mu\text{m}$ , 202 $\text{m}^2/\text{g}$ , lot 1PB-0005

3. A l'exception de l'essai objet de l'exemple C11 (non conforme à l'invention), tous les essais ont été réalisés sur un mélange d'hydrocarbures oxydé préalablement selon le mode opératoire suivant:

25 Dans un réacteur en Pyrex double enveloppe pourvu d'un agitateur à pales en verre et en polymère fluoré Teflon<sup>®</sup>, d'un point d'introduction d'azote au sein de la solution (barbotage), d'un réfrigérant maintenu à -25 °C, d'un système d'addition d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 39 % pds, d'un point de prélèvement d'échantillons, on a introduit successivement dans le réacteur de

30 l'acide acétique AcOH (90,750 g), de l'acide sulfurique (2,2987 g) et le SRGO (964,170 g). On a introduit ensuite 115,125 ml de la solution d' $\text{H}_2\text{O}_2$  à une vitesse de 50 ml/min à l'aide d'une pompe doseuse ; cette opération a constitué le temps zéro de la réaction. Le milieu réactionnel a été maintenu sous agitation (575 tours/minute) à 25 °C pendant 1 h puis a été porté à 50 °C pendant 2 h. La

35 couleur de la phase organique est passée du jaune à l'orange. Les phases ont été alors séparées et la phase organique a encore été lavée par 3 fois 100 ml d'eau.

L'analyse de la phase organique par chromatographie en phase vapeur avec détection spécifique du soufre (GC-AED) indiquait une conversion totale des composés soufrés présents dans la charge pétrolière de départ. La teneur en S de l'échantillon oxydé était de 35 ppm pds par fluorescence X.

- 5 4. Les essais avec fractionnement (essais exploratoires dont le but est de déterminer la capacité du solide adsorbant) ont été réalisés selon le mode opératoire suivant :

100 ml de SRGO oxydé par le système  $H_2O_2/AcOH/H_2SO_4$  ont été passés sur une colonne de solide adsorbant (1 g placé dans une pipette jaugée de 50 ml).

- 10 Le solide a été préalablement séché à l'étuve sous vide à 100 °C pendant 16 h. Le débit de SRGO a été réglé à 1-2 ml/min. Cinq fractions de 20 ml ont été récoltées et pesées. La teneur en S de ces fractions a été mesurée par fluorescence X et les résultats obtenus ont été globalisés.

- 15 5. Les essais sans fractionnement (où l'on utilise la quantité de SRGO optimale pour la quantité de solide adsorbant disponible en utilisant le résultat des essais exploratoires) ont été réalisés selon le mode opératoire suivant :

Du SRGO (en une quantité qui dépend de la nature du mélange d'hydrocarbures et de celle du solide adsorbant) oxydé par le système  $H_2O_2/AcOH/H_2SO_4$  (sauf dans le cas de l'exemple C11) a été passé sur une  
20 colonne de solide adsorbant (1 g placé dans une pipette jaugée de 25 ou 50 ml) préalablement séché à l'étuve sous vide à 100 °C pendant 16 h. Le débit a été réglé à 1-2 ml/min. Une seule fraction par essai a été récoltée, pesée et sa teneur en S déterminée par fluorescence X (XRF) et/ou par combustion Wickbold et dosage des sulfates par électrophorèse capillaire.

- 25 6. On a calculé :

- la capacité du solide adsorbant, exprimée en mg de soufre adsorbés par g de solide adsorbant
- le pourcentage de S éliminé (% S éliminé) défini comme étant le pourcentage de moles de S ayant été éliminées du mélange d'hydrocarbures par adsorption ; cette valeur est quelque peu différente de la variation de la  
30 teneur en S du mélange d'hydrocarbures (Différence [S]), valeur qui est influencée par l'adsorption d'hydrocarbures du pétrole sur le solide adsorbant.
- le rendement en mélange d'hydrocarbures après adsorption défini comme le  
35 rapport entre la masse du mélange d'hydrocarbures après adsorption et la masse du mélange d'hydrocarbures initialement mise en œuvre

- 12 -

- le facteur d'efficacité K défini par Zannikos [Zannikos F.; Lois E., Stournas S., Fuel Processing Technology, 1995, V 42, P 35-45] comme le rapport entre le % S éliminé et la fraction du mélange d'hydrocarbures perdue par adsorption non sélective; cette grandeur caractérise la sélectivité du processus d'adsorption
- 5 - la masse optimale d'hydrocarbures m (en g) pour 1 g de solide adsorbant si l'on désire une désulfuration complète.

Les résultats des essais et des calculs effectués figurent dans les tableaux 2 et 3 ci-après :

TABLEAU 2

Adsorbant	Exemple	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% pds)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	capacité (mg S/g)	%S éliminé (%)	% différence [S] (%)	Rdt diesel (%)	K = %S éliminé/ (100- rdt diesel)	m diesel optimale pour 1 g d'adsorbant (g)
<b>Sur SRGO oxydé</b>									
Silice 60 Merck	C1		529	1.9	57%	57%	98.8%	48	50.0
Silice 10180 Merck	C2		750	1.8	56%	56%	98.3%	34	47.2
Alumine Dynocel 600	C3		376	0.4	10%	12%	99.1%	11	9.6
Silice-alumine 1	4	13.1	495	3.0	94%	94%	98.8%	77	75.8
Silice-alumine 2	5	3.8	417	2.8	84%	84%	98.2%	46	71.5
Silice-alumine 3	7	13	423	2.1	70%	70%	98.7%	54	53.9
Silice-alumine 4	6	13	540	2.8	95%	95%	98.8%	82	70.8
Catalyseur de craquage	7	13	627	2.8	96%	96%	98.2%	52	70.7
Zéolite Y	C8	2.1	657	1.2	44%	43%	98.5%	29	32.0
Attapulgite	C9		125	0.4	12%	11%	98.8%	11	9.6
Montmorillonite (*) (*) : 22 jours d'éluion	C10		220-270	1.0	31%	30%	98.2%	18	24.6
<b>Sur SRGO non oxydé</b>									
Catalyseur de craquage	C11	13	627	0.3	9%	8%	98.9%	8	7.6

Numéros précédés de « C » : exemples non conformes à l'invention

TABLEAU 3

Adsorbant	Ex.	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% pds)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	capacité (mg S/g)	Résultats XRF				Résultats Wickbold			
					%S éliminé (%)	% différence [S] (%)	Rdt diesel (%)	% S éliminé/ (100- rdt diesel)	%S éliminé (%)	% différence [S] (%)	Rdt diesel (%)	% S éliminé/ (100- rdt diesel)
Silice 60 Merck Silice 10180 Merck Silice-alumine 1 Silice-alumine 2 Silice-alumine 3 Silice-alumine 4	C12		529	2.0	100%	95%	97.6%	42	95%	95%	97.6%	40
	C13		750	1.8	100%	100%	97.5%	40	99%	99%	97.5%	40
	14	13.1	495	3.0	100%	100%	98.7%	77	94%	94%	98.7%	72
	15	3.8	417	2.1	86%	86%	98.3%	52	100%	100%	98.3%	60
	16	13	423	1.9	100%	100%	98.7%	74	100%	100%	98.7%	74
Catalyseur de craquage	17	13	540	2.5	100%	100%	98.6%	72				
	18	13	627	2.7	100%	100%	98.8%	84	93%	93%	98.8%	78
Montmorillonite+ bauxite activée (1/1 pds/pds)	C19		220-270	0.9	100%	99%	94.5%	18	99%	99%	94.5%	18
	C20		220-270	0.9	100%	100%	75.4%	4	99%	99%	75.4%	4

Numéros précédés de « C » : exemples non conformes à l'invention.

C19 et C20 : essais réalisés avec des mélanges physiques de montmorillonite et de bauxite afin de résoudre les problèmes de percolation rencontrés avec la montmorillonite (la bauxite est un adsorbant inerte qui joue le rôle de diluant).

REVENDICATIONS

- 1 - Procédé de désulfuration d'un mélange d'hydrocarbures contenant des composés soufrés, comprenant une étape d'oxydation au moyen d'un agent oxydant afin d'oxyder les composés soufrés, suivie d'une étape d'élimination des composés soufrés oxydés par adsorption sur un solide adsorbant, caractérisé en ce que le solide adsorbant comprend au moins 60 % en poids de silice-alumine amorphe.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le mélange d'hydrocarbures avant oxydation contient des hydrocarbures aromatiques en une quantité inférieure ou égale à 80 % en poids.
- 3 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en soufre du mélange d'hydrocarbures avant adsorption est inférieure ou égale à 200 ppm.
- 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent oxydant contient du peroxyde d'hydrogène.
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la teneur en alumine de la silice-alumine est inférieure ou égale à 50 % en poids (par rapport au poids total du solide adsorbant sec).
- 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solide adsorbant est exempt de tout solide de structure cristalline.
- 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le solide adsorbant comprend au moins un solide de structure cristalline en une quantité inférieure ou égale à 40 % en poids (par rapport au poids total du solide adsorbant sec).
- 8 - Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le solide de structure cristalline est une zéolite X ou Y.
- 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solide adsorbant présente une surface spécifique supérieure ou égale à 400 m<sup>2</sup>/g et inférieure ou égale à 1000 m<sup>2</sup>/g.



- 16 -

10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solide adsorbant comprend des mésopores.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/04709

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C7/12 C07C7/148 C10G1/00 C10G53/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C10G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 565 324 A (FUNAKOSHI IZUMI (JP); AIDA TETSUO (JP)) 13 October 1993 (1993-10-13) claims 1,3 page 5, line 9 - line 15 -----	1,4

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 October 2003

Date of mailing of the international search report

10/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

De Herdt, O.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/04709

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0565324	A	13-10-1993	JP 3227521 B2	12-11-2001
			JP 5286869 A	02-11-1993
			EP 0565324 A1	13-10-1993
<hr/>				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dep. le Internationale No

PCT/EP 03/04709

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C07C7/12 C07C7/148 C10G1/00 C10G53/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C10G B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 565 324 A (FUNAKOSHI IZUMI (JP); AIDA TETSUO (JP)) 13 octobre 1993 (1993-10-13) revendications 1,3 page 5, ligne 9 - ligne 15 -----	1,4

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*G\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 octobre 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

10/10/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

De Herdt, O.

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den. de Internationale No

PCT/EP 03/04709

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0565324 A	13-10-1993	JP 3227521 B2	12-11-2001
		JP 5286869 A	02-11-1993
		EP 0565324 A1	13-10-1993
<hr/>			